

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-097603**

(43)Date of publication of application : **28.04.1988**

(51)Int.CI. C08F 8/30
G03G 5/07

(21)Application number : **61-242410** (71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

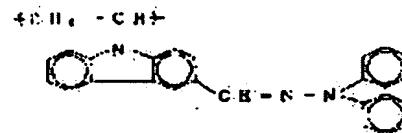
(22)Date of filing : **13.10.1986** (72)Inventor : **NIIGAE RYUICHI
MURAKAMI YOSHINOBU**

(54) PRODUCTION OF POLY-N-VINYLCARBAZOLE HAVING CARBOXYALDEHYDE-N,N-DIPHENYLHYDRAZONE GROUP

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title poly-N-vinylcarbazole useful as an excellent organic high-molecular photoconductive substrate, by condensing partially formylated poly-N-vinylcarbazole with N,N-diphenylhydrazine.

CONSTITUTION: A carboxyaldehyde-N,N-diphenylhydrazone group-containing poly-N-vinylcarbazole having repeating units of the formula is produced by condensing partially formylated poly-N-vinylcarbazole of a number-average MW $\leq 2 \times 10^4$ and a formyl group content $\leq 50\text{mol}\%$ with N,N-diphenylhydrazine. The reason for using the above specified poly-N-vinylcarbazole in the above production is that the reaction product is soluble in a solvent and can improve compatibility with other charge transfer agents and binder resins.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-97603

⑫ Int.Cl.¹

C 08 F 8/30
G 03 G 5/07

識別記号

MHF
102

庁内整理番号

7167-4J
7381-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 カルボキシアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン基を有する
ポリ-N-ビニルカルバゾールの製造方法

⑮ 特願 昭61-242410

⑯ 出願 昭61(1986)10月13日

⑰ 発明者 新ヶ江 龍一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑱ 発明者 村上 嘉信 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

⑳ 代理人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明細書

1. 発明の名称

カルボキシアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン基を有するポリ-N-ビニルカルバゾールの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 部分ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールとN、N-ジフェニルヒドラゾンとを縮合反応させることを特徴とする。下式(1)で示される単位をもつ、カルボキシアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン基を有するポリ-N-ビニルカルバゾールの製造方法。

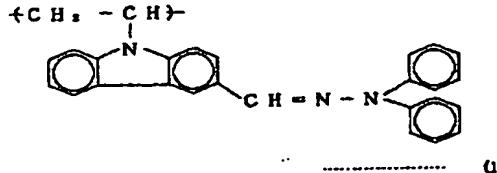


図 部分ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールの数平均分子量が 2×10^4 以下であり、ホルミ

ル基含有率が50モル%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のカルボキシアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン基を有するポリ-N-ビニルカルバゾールの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、一部分にカルボキシアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン基を有するポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体の製造方法に関するものである。

従来の技術

従来、電子写真感光体としてセレン、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性物質からなる感光体が広く用いられてきた。近年、アモルファスシリコンとともに、いろいろな化合物の合成が可能であり、数多くの種類のなかから適当な波長域に光導電性を示す化合物を選択できるなどの特徴をもつ有機光導電性物質の研究が進められている。その中で、感度及び感光体寿命を改善するために、電荷発生層と電

特開昭63-97603 (2)

荷電送層とに機能を分離させて感光層を形成する複層型電子写真感光体が提案され、種々の電荷輸送剤、例えばヒドラゾン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物などに関する研究が活発に行われている。(例えば、第16回電子写真学会講習会予稿集)

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、前記の電荷輸送剤は、感光層として成膜するためにはバインダー樹脂を用いなければならず、バインダー樹脂との相溶性が悪い場合には、感度向上のために電荷輸送剤を増やさなければならぬにもかかわらず、電荷輸送剤のバインダー樹脂に対する割合を減らす必要が生じる。また、バインダー樹脂との相溶性が良い場合でも、電荷輸送剤のバインダー樹脂に対する割合が多いと塗膜の機械的強度が低下する。

さらに、種々の電荷輸送剤の中には、合成法が複雑であり、単離、精製に手間がかかるものも少なくはない。

問題点を解決するための手段

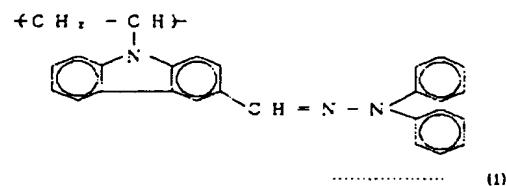
ゾール、つまり、有機高分子光導電性物質を高分子反応で容易に製造することができる。本発明において、部分ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールが数平均分子量が 2×10^6 以下で、ホルミル基含有率が50モル%以下のものを用いるのは、反応生成物が溶剤可溶で、その他の電荷輸送剤、バインダー樹脂との相溶性をよくするためにある。

実施例

以下発明の一実施例のカルボキシアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン基を有するポリ-N-ビニルカルバゾールの製造方法について説明する。

本発明に用いられる部分ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールは、数平均分子量 2×10^6 以下で、ホルミル基含有率が50モル%以下が好ましいため、その製造方法は二通り考えられる。一つは、数平均分子量 2×10^6 以下のポリ-N-ビニルカルバゾールを、オキシ塩化リソウ存在下N, N-ジメチルホルムアミドと作用させ部分ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールを製造する方法

前記問題点を解決するために、本発明のポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体の製造方法は、数平均分子量が 2×10^6 以下であり、ホルミル基含有率が50モル%以下である部分ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールとN, N-ジフェニルヒドラゾンとの縮合反応させることにより、式(I)で示される単位をもつ、カルボキシアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン基を有するポリ-N-ビニルカルバゾールを製造する方法を提供するものである。



作用

本発明は前記の方法によって、溶剤可溶な、カルボキシアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン基を部分的に有するポリ-N-ビニルカルバ

で、もう一つは、ホルミル化したN-ビニルカルバゾールとホルミル化していないN-ビニルカルバゾールを、ホルミル化したN-ビニルカルバゾールの割合を50%以下にして、過酸化物、アゾ化合物などの存在下重合反応を行い部分ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールを製造する方法である。前者は、ホルミル化の反応条件によりホルミル基含有率がまちまちであるが、製造方法自体は簡単である。後者は、重合生成物のホルミル基含有率をある程度予想できるが、重合操作はモノマーの精製など細心の注意を要する。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールの数平均分子量が 2×10^6 より大きい場合には、ホルミル化反応、あるいはN, N-ジフェニルヒドラゾンとの縮合反応の際にゲル化を起こしてしまう。さらに、ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールのホルミル基含有率が50モル%より大きい場合には、N, N-ジフェニルヒドラゾンとの縮合反応の生成物が各種溶剤に対して不溶化してしまう。次に、部分ホルミル

化ポリ-N-ビニルカルバゾールの具体的な一実施例を示す。

(実施例1)

200mℓミロフラスコ中、N,N-ジメチルホルムアミド30mℓ、オキシ塩化リン10.5gの混合溶液を氷冷し(内温-2℃)、数平均分子量7000(ステレン換算)のポリ-N-ビニルカルバゾール10gを60mℓのN,N-ジメチルホルムアミドに溶かした溶液を約30分間にわたって滴下した。のち同温で1時間攪拌し、内温を50℃に上げ3時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を過剰のメタノール中に注加して生成物を析出せしめ遠別し、更にクロロホルム-メタノール系で再沈澱を行い目的物を得た。

反応生成物の元素分析測定値はC:84.74%、H:5.64%、N:7.32%であった。また、反応生成物の赤外線吸収スペクトルは第1図に示す通りホルミル基固有の 1680cm^{-1} の吸収を有する。したがって、以上の結果より反応生成物のホルミル基含有率は30モル%であった。

た溶液に加え加热攪拌した。反応終了後、メタノール中に注加して生成物を析出せしめ遠別し、更にクロロホルムメタノール系で再沈澱を行い目的物を得た。

反応生成物の薄黄色で、その赤外吸収スペクトルを第2図に示す。赤外線吸収スペクトルからホルミル基に固有の 1680cm^{-1} の吸収が認められず、フェニル基に固有の 700cm^{-1} の吸収が確認でき、反応生成物がカルバゾール環にカルボキシアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン基を有することがわかる。

発明の効果

以上のように本発明においては、高分子反応で容易に有機高分子光導電性物質を製造することができる。この有機高分子光導電性物質、カルボキシアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン基を有するポリ-N-ビニルカルバゾールは、積層型電子写真感光体の電荷輸送剤、あるいはペインダー樹脂として用いることができる。前者として用いた場合にも、後者として用いた場合にも、そ

本発明における結合反応は、前記のように製造された部分ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールに、N,N-ジフェニルヒドラゾン塩酸塩からフリーなN,N-ジフェニルヒドラゾンを抽出し作用させることによって目的を達することができる。また、部分ホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールのテトラヒドロフラン溶液と、N,N-ジフェニルヒドラゾン塩酸塩と炭酸ナトリウムの水-エタノール溶液とを分散混合し反応を進めることも可能である。次に、実際の一実施例を示す。

(実施例2)

200mℓミロフラスコ中に、N,N-ジフェニルヒドラゾン塩酸塩6.6gを水30mℓ、エタノール30mℓの混合溶液に溶かし、炭酸カリウム2.1gを水10mℓに溶かした溶液を加え、N,N-ジフェニルヒドラゾン塩酸塩をフリーにした。そのオイル分をクロルベンゼン50mℓにて抽出し、実施例1で合成したホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾール7gをクロルベンゼン50mℓに溶かし

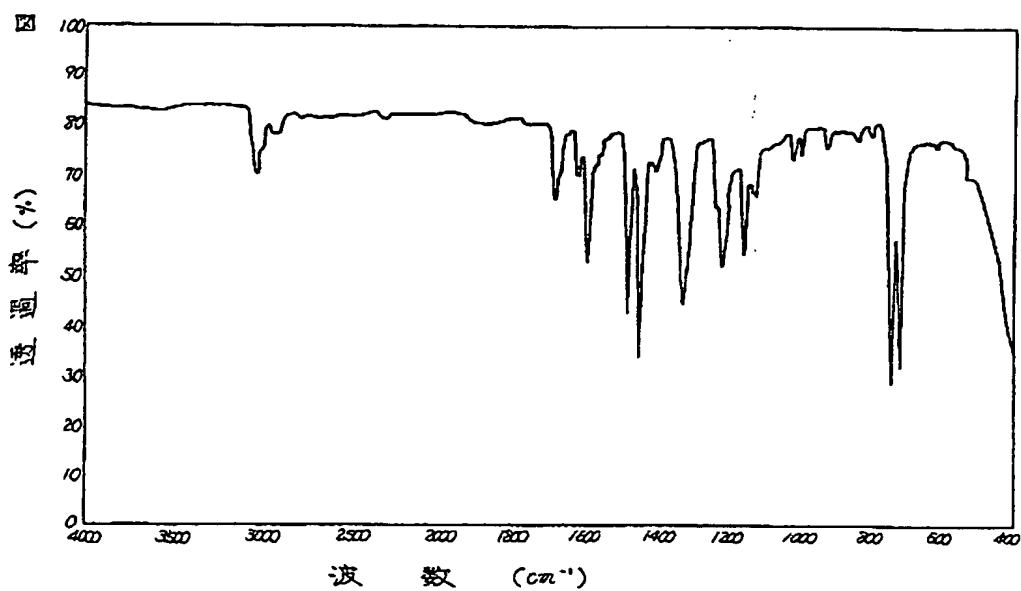
の他の電荷輸送剤、ペインダー樹脂との相溶性に優れ、感光層自体の機械的強度が向上するなどの利点を有するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一合成例の方法にて製造されたホルミル化ポリ-N-ビニルカルバゾールの赤外線吸収スペクトル図、第2図は、本発明の一合成例の方法にて製造されたカルボキシアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン基を有するポリ-N-ビニルカルバゾールの赤外線吸収スペクトル図である。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

第 1 図



第 2 図

